

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-170686

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
C09D 11/02

(21)Application number : 09-341612

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.1997

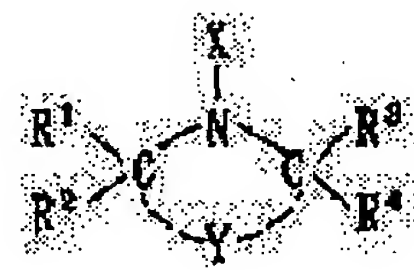
(72)Inventor : TAGUCHI KEIICHI

## (54) IMAGE FORMING MATERIAL AND METHOD FOR FORMING IMAGE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet, an ink jet recording liquid having excellent optical fastness and a method for forming an image.

SOLUTION: An ink jet recording sheet contains a compound represented by a formula (wherein Y is a nonmetallic atom group necessary to form 5 to 7-membered ring, X is an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an aryl group, an acyl group, a sulfonyl group, sulfinyl group, an oxyradical group, an alkoxy group, an aryloxy group, acyloxy group or a hydroxyl group, and R to R are each a hydrogen atom or an alkyl group.) and provided on a support in an ink receptive layer. An ink jet recording ink uses the compound. The method for forming an image uses the liquid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-170686

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21)出願番号

特願平9-341612

(22)出願日

平成9年(1997)12月11日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 田口 慶一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 画像形成材料及び画像形成方法

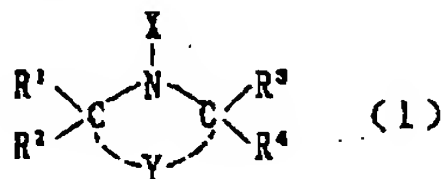
(57)【要約】

【課題】光堅牢性に優れた、インクジェット記録用紙、  
インクジェット用記録液及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】下記一般式 (I) で表わされる化合物を支  
持体上に設けられたインク受容層中に含有することを特  
徴とするインクジェット記録用紙、前記化合物を用いた  
インクジェット記録用記録液及び前記記録液を使用した  
画像形成方法。

【化1】

一般式 (I)



式中、YはC及びNとともに5～7員環を形成するのに  
必要な、非金属原子群を表わす。Xはアルキル基、アル  
ケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、スル  
ホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコ  
キシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又は水酸基  
を表わす。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素原子又はアルキル基を表わ

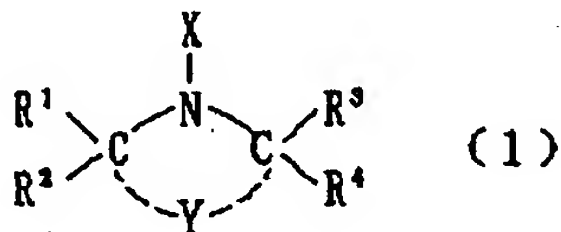
す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表わされる化合物を支持体上に設けられたインク受容層中に含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【化1】

## 一般式 (I)



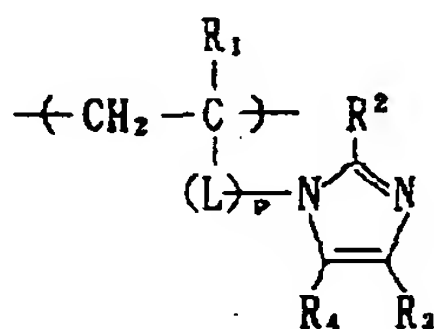
式中、YはC及びNとともに5～7員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす。Xはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又は水酸基を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子またはアルキル基を表わす。ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、Yのうちのいずれか2つの基が互いに結合して5～7員環を形成してもよい。

【請求項2】 上記一般式 (I) の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録紙。

【請求項3】 インク受容層に、少なくとも、下記一般式 (II) で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒染剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録用紙。

## 【化2】

## 一般式 (II)



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、直鎖でも分岐していてもよい。Lは2価の連結基を表す。pは0または1を表す。

【請求項4】 水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、上記一般式 (I) で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1～20重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液。

【請求項5】 上記一般式 (I) の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とする請求項4記載のインクジェット記録用記録液。

【請求項6】 支持体上に、少なくとも、上記一般式 (II) で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒

染剤を含有する層を少なくとも一層有する記録媒体に請求項4又は5記載の水性インクジェット記録液を用いてインクジェット記録させる画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像の光堅牢性に優れた画像形成方法に関する。さらには、本発明はインクジェット記録及びインクジェットプリンター等による画像形成方法に関する。

## 10 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターを始めとするプリンターが急速に普及している。さらに、写真画質のスキナー、フォトCDさらにはデジタルカメラの普及に伴い、デジタル化した写真画像をプリントするプリントシステムの需要が急速に増えつつある。特に簡易で安価なインクジェットプリンターの普及は著しく、その画像の画質に対する要求も年々高いものになりつつある。

【0003】インクジェットシステムとしては、例えば、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方式など、数多くの新方式が提案、実用化されている。特に最近では、プリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射する傾向にある。

【0004】インクジェット記録方式に使用される記録媒体としては、従来、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上にインク受容層を設けた記録用シートが使用されていた。しかしながら、これらの記録シートを用いた場合、インクのにじみが多い、光沢性が低いなど、高い解像度と光沢性が求められる写真画質の分野では使用できうるものはなかった。

【0005】このような問題を解決するために紙の両面を樹脂で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRC（レジンコート）紙を支持体としてゼラチンをインク受容層に用いるインクジェット用記録シートの技術が特開平4-216990号公報、同6-64306号公報等に記載されている。また、インクジェットプリンターで出力する画像の外観と感触を従来の写真に近づける方法として、特開平7-179032号公報には、インク受容層に合成親水性樹脂を含む記録媒体およびそれを用いたインクジェット記録方法が開示されている。さらに、その画像の画質と安定性を高める方法として、特開平8-244336号公報には、インク受容層にゼラチンおよび塩基性ラテックスを含有し、樹脂被覆した支持体を用いる方法が開示されている。

【0006】これらのシステムおよび記録媒体の改良により、インクジェットの画質は、写真に近づいてきた。このため、画質以外の性能についても写真と比較されるようになり、特に画像の光堅牢性が大きく劣っているこ

とが問題となっていた。

【0007】

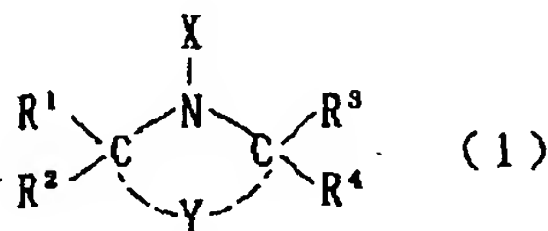
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光堅牢性に優れた画像を形成する方法を提供することにある。さらには、インクジェットなどのデジタル画像情報をプリントするプリンター、性能が向上しプリント速度が速くなったインクジェットプリンターや、濃度の薄いインク滴を多数噴射することで画質を改良したインクジェットプリンターで、光堅牢性に優れた画像を形成する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、以下の手段により達成された。下記一般式(I)で表わされる化合物を支持体上に設けられたインク受容層中に含有することを特長とするインクジェット記録用紙。

【0009】

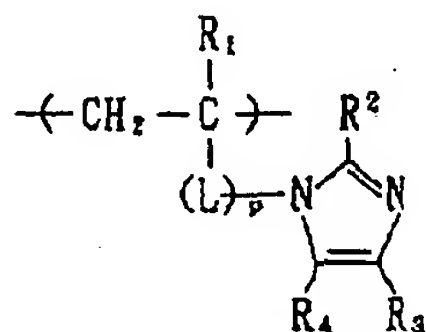
【化3】  
一般式(I)



【0010】式中、YはC及びNとともに5～7員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす。Xはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又は水酸基を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子またはアルキル基を表わす。ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>、Yのうちのいずれか2つの基が互いに結合して5～7員環を形成してもよい。上記一般式(I)の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とするインクジェット記録紙。インク受容層に、上記一般式(I)で表わされる化合物及び、少なくとも、下記一般式(II)で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒染剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0011】

【化4】  
一般式(II)



【0012】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、直鎖で

も分岐していてもよい。Lは2価の連結基を表す。pは0または1を表す水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、上記一般式(I)で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1～20重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液。上記一般式(I)の化合物がアニオン性水溶性基を有し、且つ総炭素数が20以下であることを特徴とするインクジェット記録用記録液。支持体上に、少なくとも、上記一般式(II)で表される単位を60モル%以上含むポリマー媒染剤を含有する層を少なくとも一層有する記録媒体に、上記一般式(I)で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1～20重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録液を用いてインクジェット記録させる画像形成方法。

【0013】

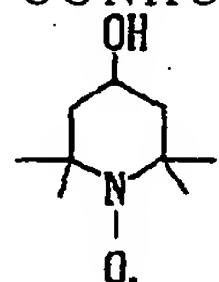
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いることのできる一般式(I)について詳しく述べる。式(I)中、Yによって形成される5～7員環として、好ましい例として、例えばピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピペリジン環等が挙げられる。

【0014】Xで表わされるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、ベンジル基、ヘキサデシル基、アルケニル基としては、例えばアリル基、オレイル基等が、アルキニル基としては、例えばエチニル基等が、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が、アシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基、ペンタノイル基等が、スルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等が、スルフィニル基としては、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が、アルコキシ基としては、例えばメチルオキシ基、エチルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基、ベンジルオキシ基等が、アリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、アシルオキシ基としては、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。これらの基はいずれも置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、スルホニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

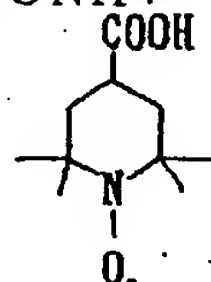
【0015】R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、水素原子またはアルキル基(Xのアルキル基と同様の範囲から選ばれる)を表わす。一般式(I)で表わされる化合物は、アニオン性水溶性基を有することが好ましい。アニオン性水溶性基はpKaが1以上12以下の解離基を有する基である。ここでいうpKaの値は、室温下、一般式(I)で表わされる化合物をテトラヒドロフラン(THF)/水=6/4に溶解したときの酸解離係数を表わす。アニオン性水

溶性基のpKaは、より好ましくは3以上12以下であり、もっとも好ましくは5以上11以下である。アニオン性水溶性基の好ましい例としては、-OH基、-SO<sub>3</sub>H基、-NHSO<sub>2</sub>-基、フェノール性水酸基、-CONHCO-基、-CONHSO<sub>2</sub>-基、-CON(R)-OH基、-COOH基、-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-基を含む基が挙げられる。中でも、-NHSO<sub>2</sub>-基、フェノール性水酸基、-CONHCO-基、-CONH\*

(1)



(2)



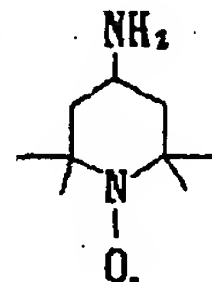
\*SO<sub>2</sub>-基、-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-基がより好ましい。また、一般式(I)で表わされる化合物は、総炭素数が20以下であることが好ましい。

【0016】以下に一般式(I)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

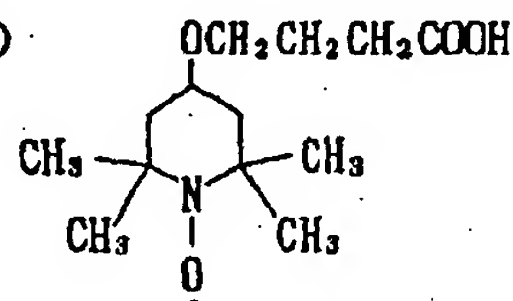
【0017】

【化5】

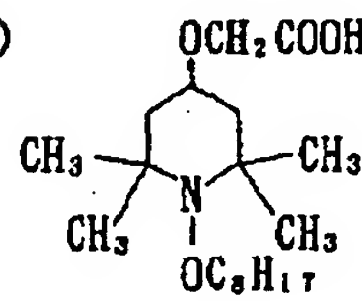
(3)



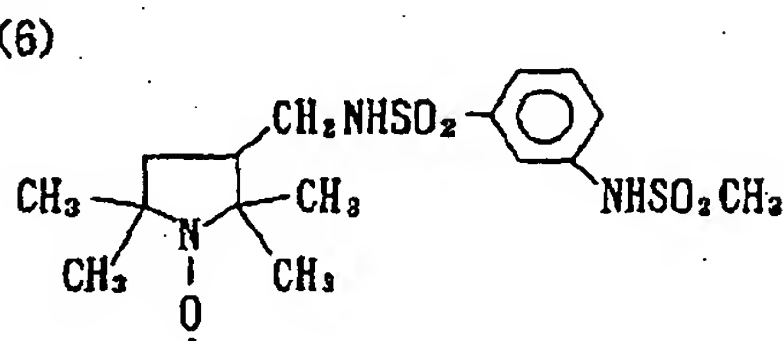
(4)



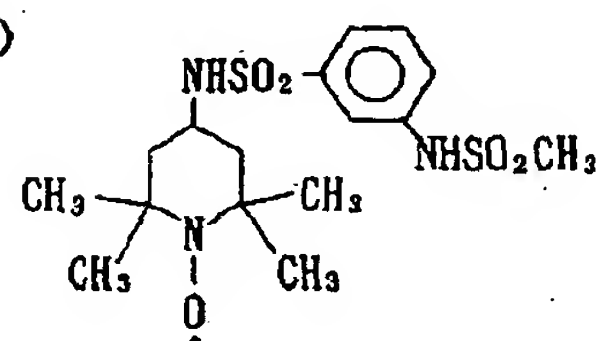
(5)



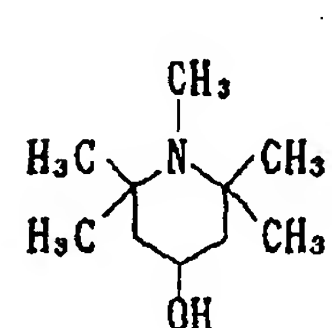
(6)



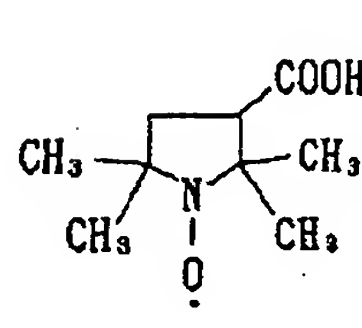
(7)



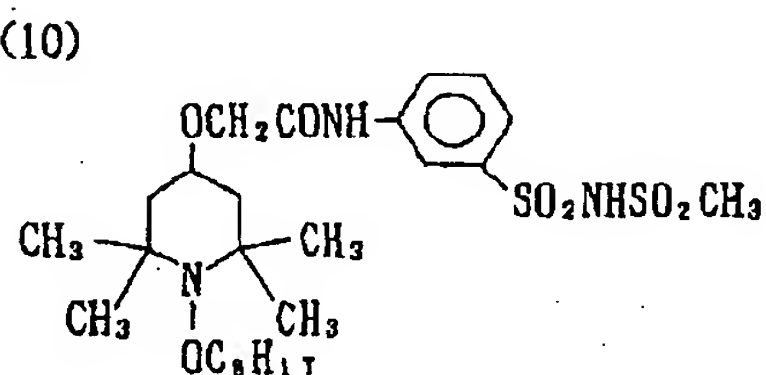
(8)



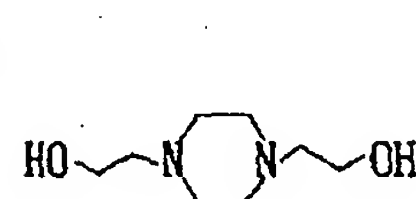
(9)



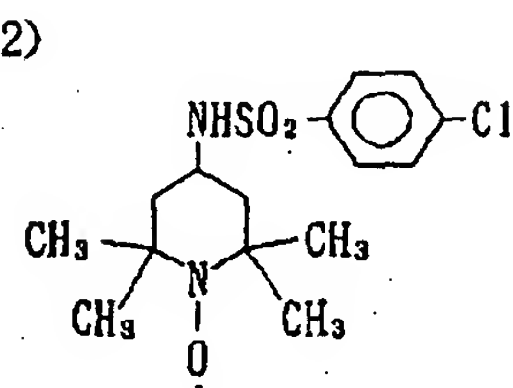
(10)



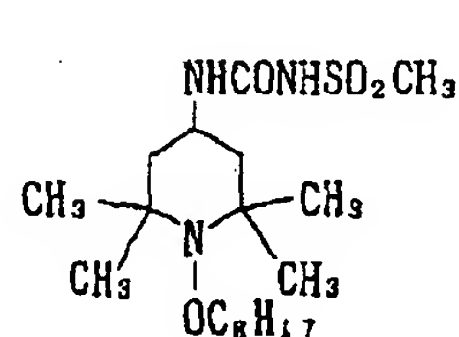
(11)



(12)



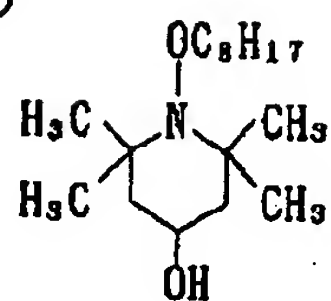
(13)



【0018】

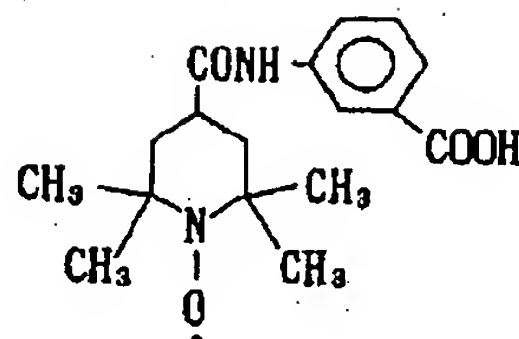
【化6】

(14)



(5)

(15)

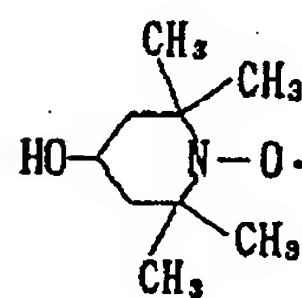


8

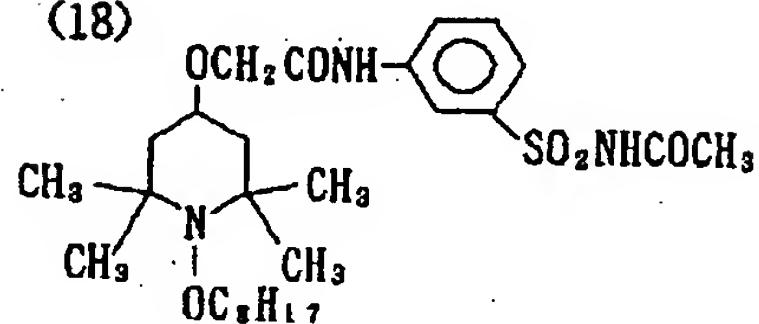
(16)



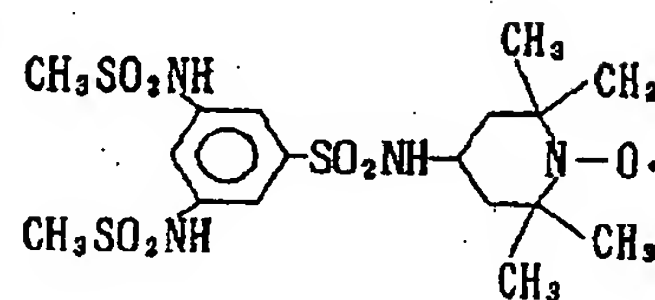
(17)



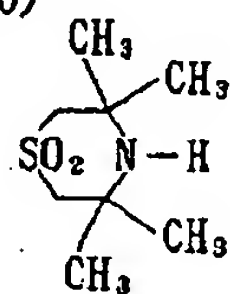
(18)



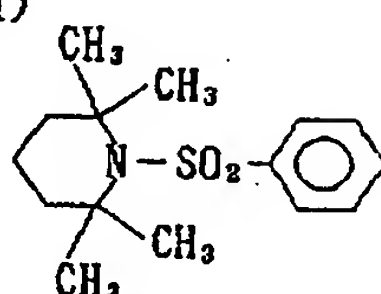
(19)



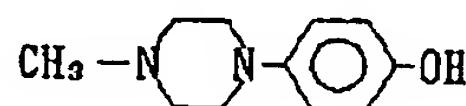
(20)



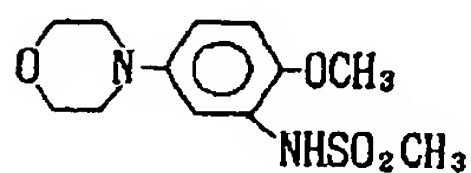
(21)



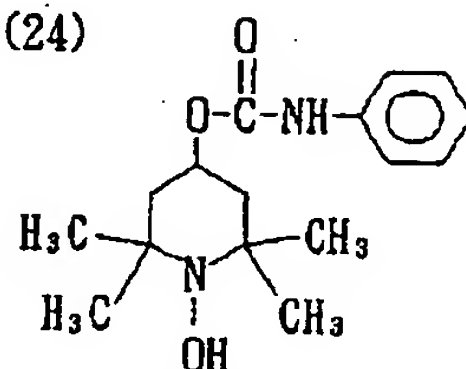
(22)



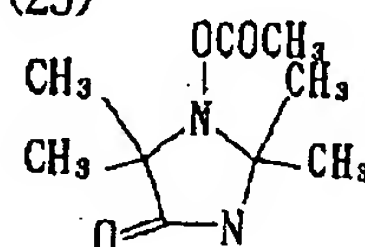
(23)



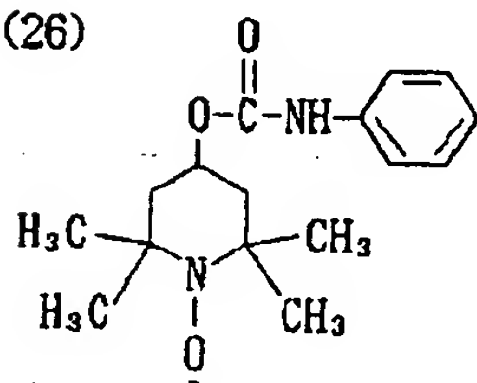
(24)



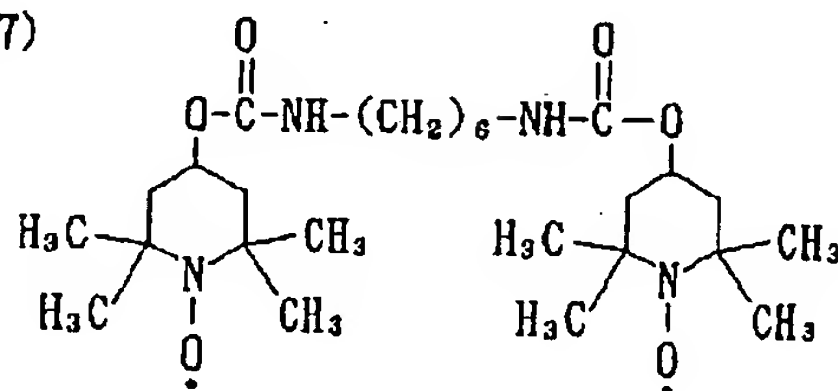
(25)



(26)

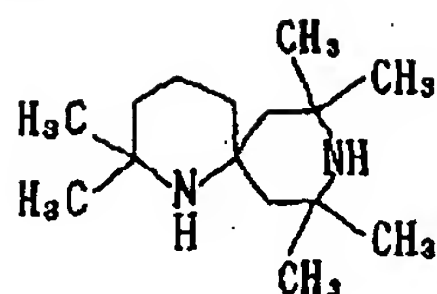


(27)

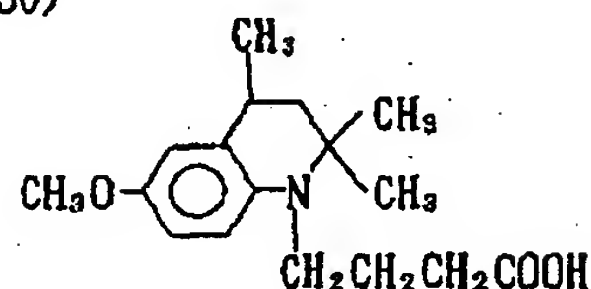




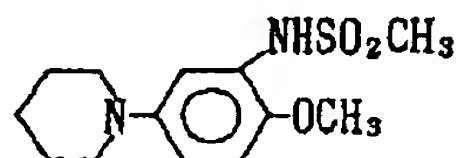
(28)



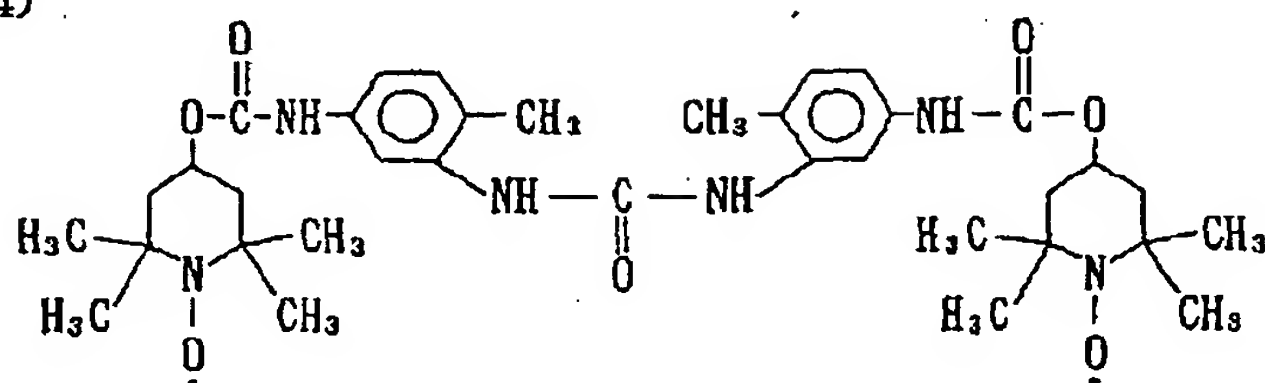
(30)



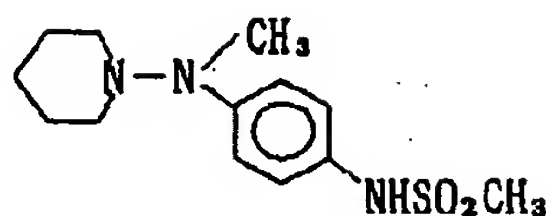
(32)



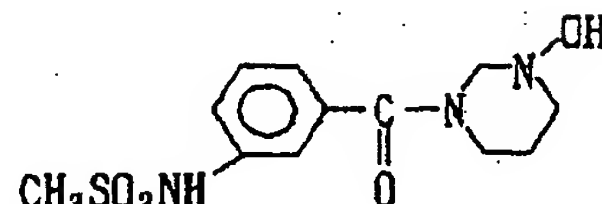
(34)



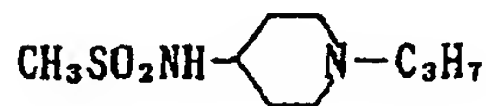
(29)



(31)



(33)



【0020】本発明の化合物は、有機化学合成協会誌、29(4)、366('71)、特開昭49-53571号、同49-53572号、同49-53573号、同49-53574号、特公昭49-20974号、欧州公開特許第264,730号、米国特許第4,639,415号記載の方法に準じて容易に合成することができる。

【0021】本発明に用いられる一般式(I)の化合物をインクジェット記録紙のインク受容層に含有させる方法としては、水やメタノール等の極性溶媒に一般式

(I)の化合物を溶解してインク受容層用の塗布液に加える方法、ポリマー媒染剤に一般式(I)の化合物分子を付加する方法(共重合など)、ポリマー媒染剤に一般式(I)の化合物を媒染させる方法、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーに付加して添加する方法、これらを併合した方法、特開平4-125559号記載のオイルプロテクト法などがあるが、最も好ましくは水またはメタノールのような極性溶媒に溶解してインク受容層用の塗布液に加える方法である。本発明に用いられる一般式(I)の化合物をインクジェット記録用記録液に

添加する方法は、インクジェット記録紙のインク受容層に含有させる方法と全く同様に行えるが、最も好ましくは水またはメタノールのような極性溶媒に溶解してインクインクジェット記録用記録液に添加する方法である。

【0022】インク受容層及びインクジェット記録液に添加する一般式(I)の化合物は、プレカーサーの形であってもよい。インク受容層に添加する一般式(I)の化合物の量は、画像を形成する色素のモル数に対して0.1倍から100倍添加するのが好ましい。具体的にはインク受容層中に0.1mmol/m<sup>2</sup>~100mmol/m<sup>2</sup>添加するのが好ましい。より好ましくは0.3mmol/m<sup>2</sup>~30mmol/m<sup>2</sup>。最も好ましい範囲は、0.5mmol/m<sup>2</sup>~15mmol/m<sup>2</sup>である。

【0023】本発明に用いることのできる一般式(II)の化合物について詳しく述べる。本発明に用いることのできるポリマー媒染剤は、一般式(II)で表される単位を60モル%以上含む。一般式(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1~6個の低級アルキル基、例えばメチル基、

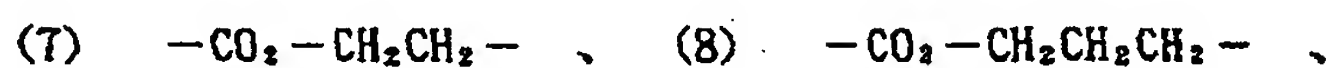
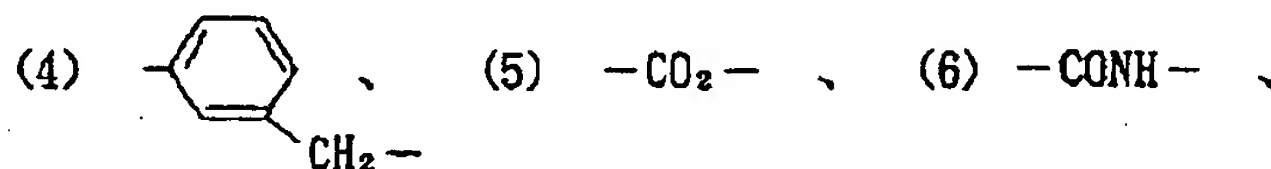


エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基などを表し、水素原子あるいはメチル基、エチル基が特に好ましい。Lは1～約20個の炭素原子を有する2価の連結基、例えばアルキレン基、フ\*

\*エニレン基、アリレン基などを表す。これら2価の連結基の好ましい具体例を以下に示す。

【0024】

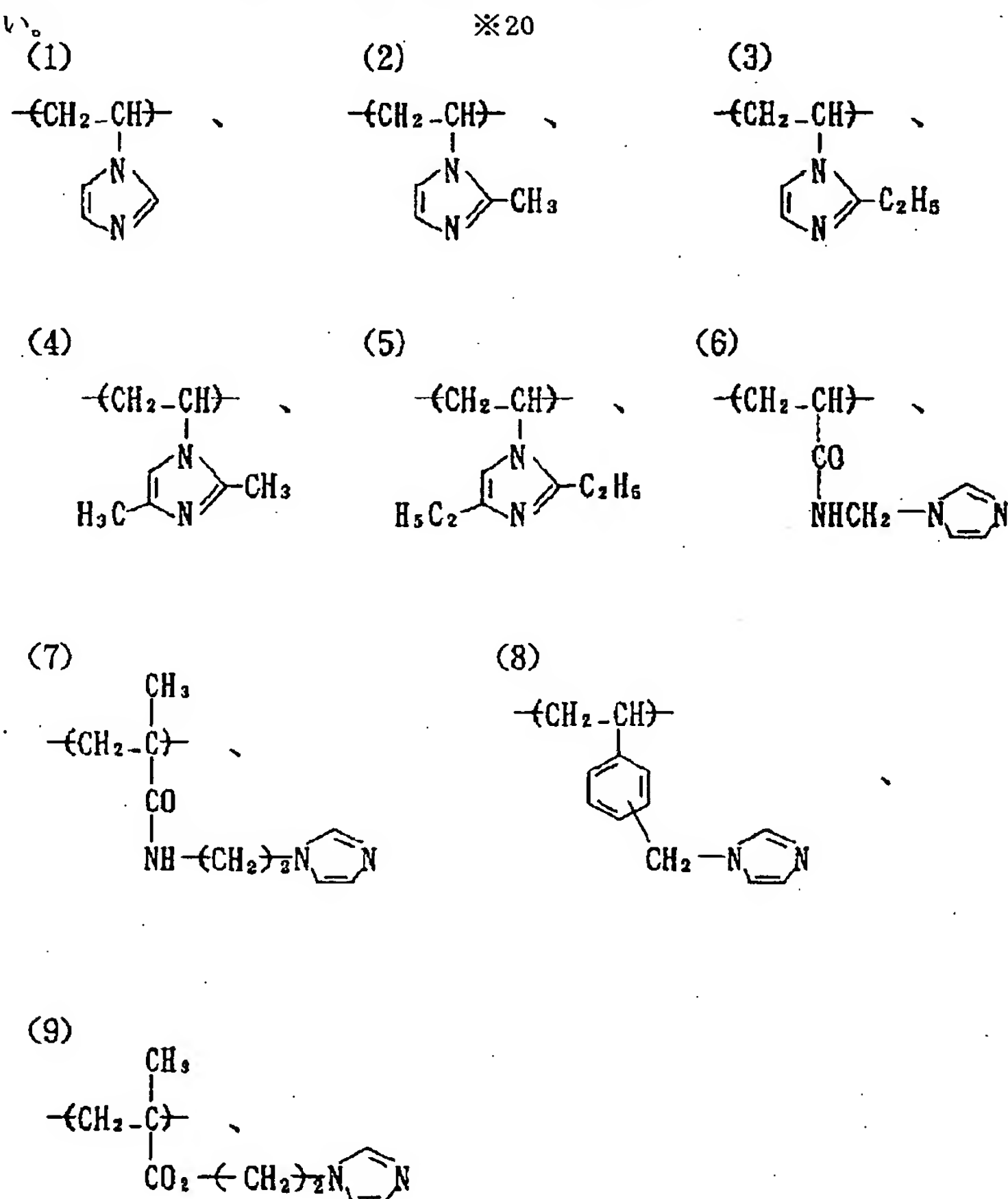
【化8】



【0025】本発明の一般式 (II) で表されるモノマー単位の好ましい具体例を以下に示す。但し、これらに限定されるわけではない。

※【0026】

【化9】



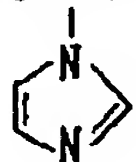
【0027】本発明に用いることのできるポリマー媒染剤は、一般式 (II) 以外のモノマー単位を含んでもよ

く、好ましいモノマー単位としては例えばピロリドン類、アクリル酸エステル類 (例えば、*n*-ブチルアクリ

レート)、メタクリル酸エステル類(例えば、*n*-ブチルメタクリレート)、アクリルアミド類(例えば、ジアセトンアクリルアミド)、メタクリルアミド類(例えば、*n*-ブチルメタクリルアミド)、スチレン類(例えば、スチレンスルフィン酸)等が挙げられる。また、特開昭59-169042号、特開昭62-244036号等に記載されているモノマーを含有してもよい。また、これらのモノマー単位を2種以上用いてもよい。

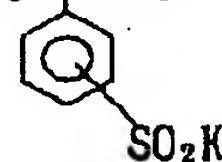
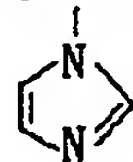
【0028】本発明に用いることのできるポリマー媒染\*

P-1  $-(CH_2-CH)-$

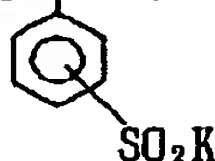
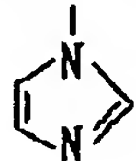


P-2

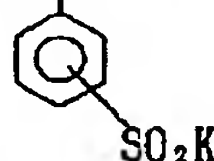
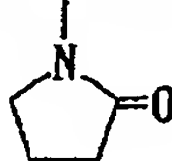
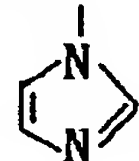
$-(CH_2-CH)_{90}-(CH_2-CH)_{10}-$



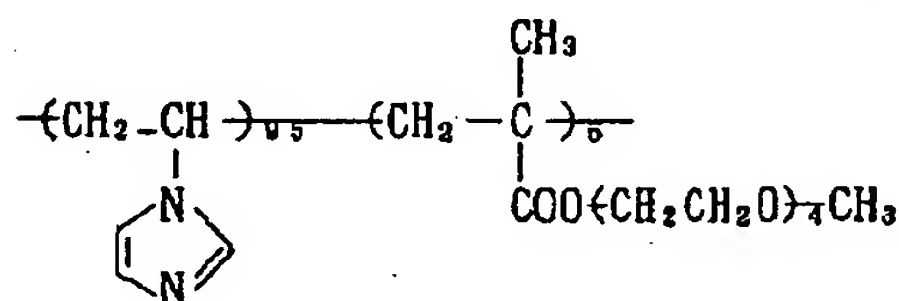
P-3  $-(CH_2-CH)_{95}-(CH_2-CH)_5-$



P-4  $-(CH_2-CH)_{90}-(CH_2-CH)_5-(CH_2-CH)_5-$



P-5



\*剤の分子量は、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$  が好ましい。分子量が小さすぎるとポリマーが移動しやすくなり、また分子量が大きすぎると塗布に支障を生じることがある。

【0029】以下に本発明に使用されるポリマー媒染剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、2種以上併用しても構わない。

【0030】

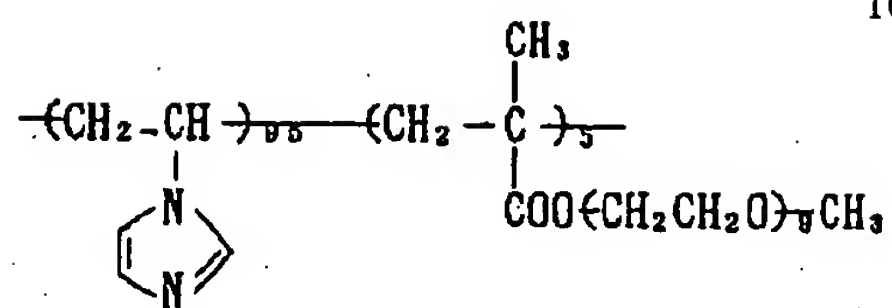
【化10】

【0031】

30 【化11】

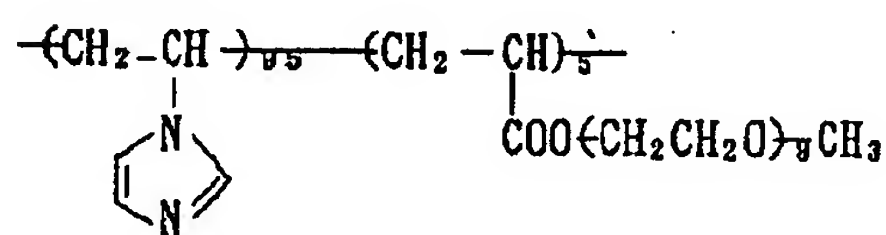
15

P-6

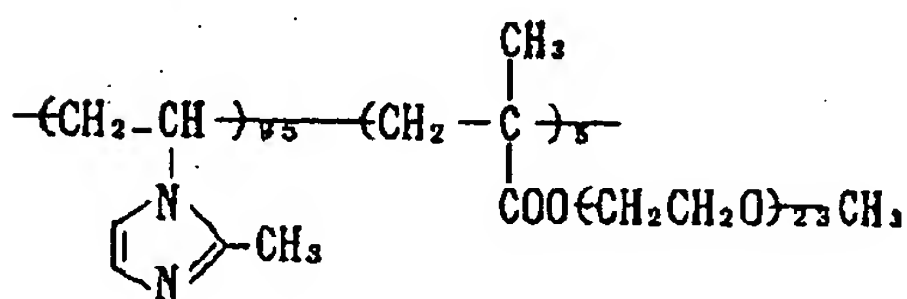


16

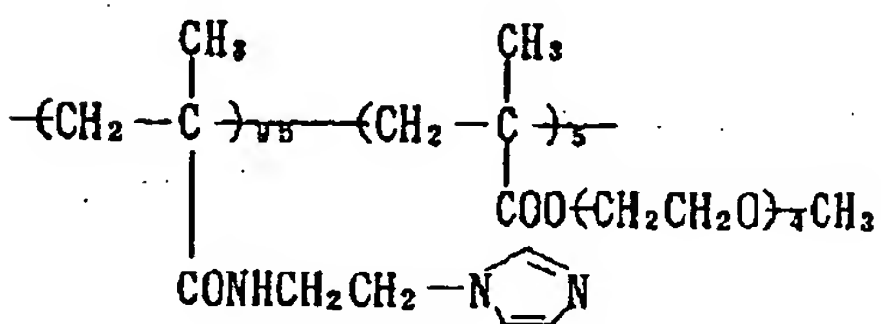
P-7



P-8



P-9



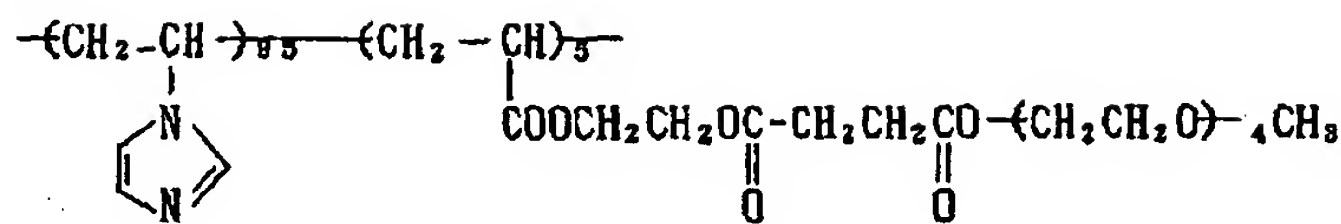
【0032】

【化12】

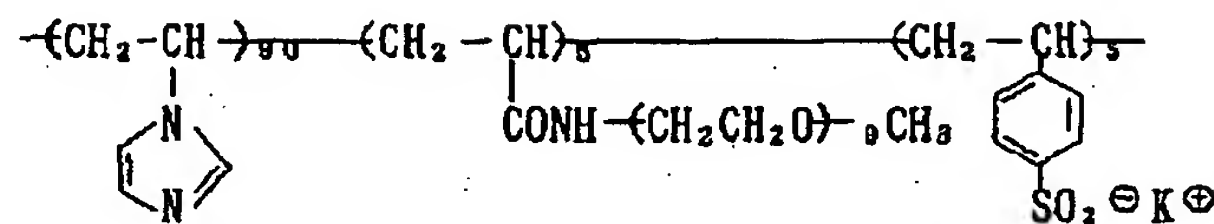
18

$$\begin{array}{c} \text{---(CH}_2\text{---CH)}_{10}\text{---(CH}_2\text{---CH)}_5\text{---(CH}_2\text{---CH)}_5\text{---} \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{---N} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{N} \\ \text{COO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_9\text{CH}_3 \\ \text{COONa} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})_{10}\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})_5\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})_5\text{---} \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \qquad \text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \qquad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}_4\text{H}_4}}\text{---})_{10}\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---})_5\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{SO}_2\text{---K}^+}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{---})_5\text{---} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})_{10}\text{---}(\text{CH}_2-\text{C})_5\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})_5\text{---} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{pyridine ring} \quad \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3 \quad \text{phenyl ring} \\ \text{SO}_2^{\ominus} \text{K}^{\oplus} \end{array}$$

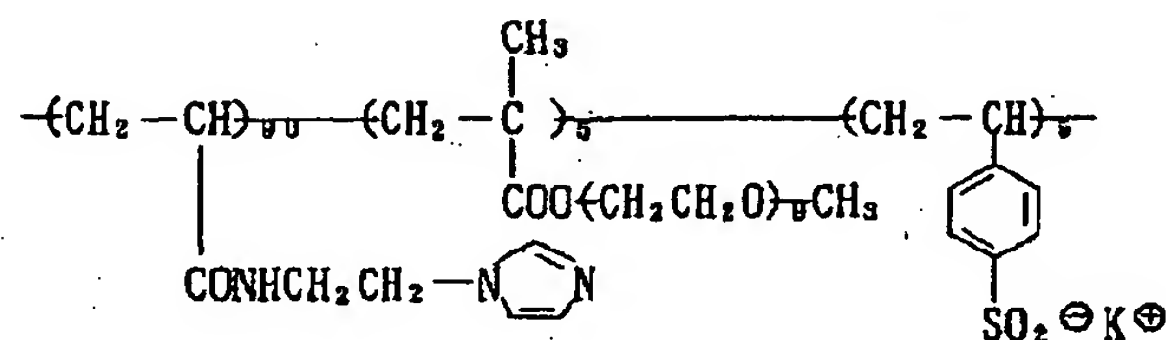
P-14



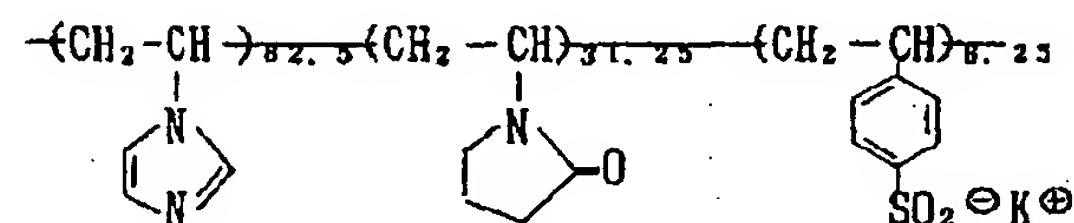
P-15



P-16



P-17



【0034】これら本発明の合成法は、特開昭62-244043号等に記載されており、容易に合成可能である。

【0035】また、ポリマー媒染剤の塗布量は、染料の量、ポリマー媒染剤の種類や組成などに応じて、当業者が容易に定めることができるが、約0.2～約30g/m<sup>2</sup>が適当であり、なかでも0.5～15g/m<sup>2</sup>で使用するのが好ましい。その場合、膜厚は0.5～50μmが好ましく、1～50μmがさらに好ましい。本発明の記録媒体は、該媒染層を少なくとも一層有すればよいが、必要に応じて保護層、白地改良のための蛍光増白剤を有する層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に、保護層、白地改良のための蛍光増白剤を有する層を設けるのは有効である。媒染層および補助層を合わせた被覆層全体の膜厚は、3μm以上50μm以下が好ましく、5μm以上25μm以下がさらに好ましい。また、被覆層は、支持体の片側のみならず両側に設けてもよい。

【0036】本発明の記録材料には無機顔料を用いることができる。無機顔料の種類は特に限定されることなく、あらゆる無機顔料を使用することができる。例えば、シリカ顔料、アルミナ顔料、二酸化チタン顔料、酸化亜鉛顔料、酸化ジルコニウム顔料、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛顔料、酸化コバルト顔料、ストロンチウムク

ロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム顔料、酸化カルシウム顔料、炭酸カルシウム顔料、ムライト等を挙げることができ、一種もしくは二種以上のものを用いることができる。

【0037】なかでもシリカ顔料、アルミナ顔料が好ましい。シリカ顔料としては、球状シリカ、無定型シリカいずれでもよく、また乾式法、湿式法、エアロゲル法いずれの方法による合成シリカであってもよい。また、トリメチルシリル基やシリコーン等で表面処理された疎水性シリカであってもよい。これらはコロイド状シリカとして好ましく用いられる。用いられるシリカ顔料の平均粒子径は4μm～120μmが好ましく、さらに好ましくは4μm～90μmである。また本発明に用いられるシリカ顔料は多孔質であってもなくても良いが、多孔質である方が好ましく、シリカ顔料粒子の平均細孔直径は50～500Å、細孔容積は0.5～3cc/gであることが好ましい。

【0038】アルミナ顔料としては、無水アルミナ、アルミナ水和物いずれも好ましく用いられる。無水アルミナとしては、α-、β-、γ-、δ-、ε-、η-、θ-、κ-、ρ-、χ-、いずれの結晶型のアルミナを用いることができる。アルミナ水和物としては、一水和物、三水和物いずれも好ましく用いることができる。一水和物としては、擬ペーナイト、ペーナイト、ダイアス

ポアを挙げることができる。三水和物としては、ジブサイト、パイライトを挙げることができる。これらアルミナ顔料の中でもアルミナ水和物が好ましく用いられる。用いられるアルミナ顔料の平均粒子径は $4\text{ m}\mu\sim 300\text{ m}\mu$ が好ましく、さらに好ましくは $4\text{ m}\mu\sim 200\text{ m}\mu$ である。また本発明に用いられるアルミナ顔料は多孔質であってなくても良いが、多孔質である方が好ましく、アルミナ顔料粒子の平均細孔直径は $50\sim 500$ 、細孔容積は $0.3\sim 3\text{ cc/g}$ であることが好ましい。

【0039】アルミナ水和物の合成法は特に限定されないが、例えばアルミニウム塩溶液にアンモニアを加えて沈殿を生じさせるゾルゲル法や、アルミン酸アルカリを加水分解する方法等をとることができる。またこれらを加熱脱水し、無水アルミナ顔料として使用することもできる。

【0040】これら無機顔料を被覆層に含有させることにより、被覆層を多孔質化する事ができ、インクの吸収速度を極めて速くすることができる。その結果、画質が向上し、インクが重ねた他の紙や他の物体に転写するという問題は解決される。

【0041】被覆層全体の水による膨潤率は、 $100\%$ 以上 $1000\%$ 以下であることが望ましく、 $150\%$ 以上 $500\%$ 以下であることが更に好ましい。ここで膨潤率とは、水を滴下したときの膨潤値を乾燥膜厚で割ったものに $100$ を乗じた値である。膨潤挙動を制御することはインクのしみ込みや広がりを制御する上で、またプリンター内での傷などを防止する上で極めて重要である。記録媒体の膜面 $\text{pH}$ は、記録媒体の保存性及び安全性の観点から、 $9$ 以下であることが好ましい。ここで言う膜面 $\text{pH}$ とは、記録媒体の塗布面に、 $40\mu\text{リットル}$ の水を滴下し、 $1$ 分後の $\text{pH}$ を測定した値である。

【0042】記録媒体を構成する媒染剤含有層およびその他の層のバインダーには、親水性のものが好ましく用いられる。その例としては、特開昭 $62-253159$ 号の(26)頁～(28)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質またはセルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体、その他の合成高分子化合物が挙げられる。また、特開昭 $62-245260$ 号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち $-\text{COOM}$ または $-\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ は水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲル $\text{L-5H}$ )も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いる

こともできる。

【0043】本発明の記録媒体の媒染層には、バインダーを添加してもよい。用いられるバインダーとしては、上記の親水性バインダーを広く用いることができるが、ポリビニルアルコールおよびその誘導体が好ましく、特にポリビニルアルコールの鹸化度が $90\%$ 以下が好ましい。

【0044】本発明の記録媒体にはマット剤を用いることができる。マット剤としては、従来公知のものを使用できる。マット剤は、写真技術分野においてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機または有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の例としては酸化物(例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、アルカリ土類金属塩(例えば硫酸塩や炭酸カルシウム等)、画像を形成しないハロゲン化銀粒子(塩化銀や臭化銀等でさらにハロゲン成分として沃素原子がわずかながら入ってもよい)やガラス等である。このほかに西独特許 $2,529,321$ 号、英国特許第 $760,775$ 号、同 $1,260,772$ 号、米国特許第 $1,201,905$ 号、同 $2,192,241$ 号、同 $3,053,662$ 号、同 $3,062,649$ 号、同 $3,257,206$ 号、同 $3,322,555$ 号、同 $3,353,958$ 号、同 $3,370,951$ 号、同 $3,411,907$ 号、同 $3,437,484$ 号、同 $3,523,022$ 号、同 $3,615,554$ 号、同 $3,635,714$ 号、同 $3,769,020$ 号、同 $4,021,245$ 号、同 $4,029,504$ 号等に記載されている無機マット剤を用いることもできる。

【0045】また、有機のマット剤の例には、デンプン、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテートプロピオネート等)、セルロースエーテル(例えばエチルセルロース等)、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶または難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアリル(メタ)アクリレート、グリシシリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン(例えばエチレン等)、スチレン、ベンゾグアナミン、ホルムアルデヒド縮合物などの単独もしくは組み合わせ、またはこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアリル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを単量体成分とするポリマーを用いることができる。その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。このほかに、英国特許第 $1,055,713$ 号、米国特許第 $1,939,213$ 号、同 $2,221,873$ 号、同 $2,268,662$ 号、同 $2,322,037$



号、同2, 376, 005号、同2, 391, 181号、同2, 701, 245号、同2, 992, 101号、同3, 079, 257号、同3, 262, 782号、同3, 443, 946号、同3, 516, 832号、同3, 539, 344号、同3, 591, 379号、同3, 754, 924号、同3, 767, 448号、特開昭49-106821号、同57-14835号等に記載されているマツト剤を用いることができる。

【0046】なかでも、ポリメチルメタクリレート（例えば総研化学（株）製のSG-6）、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合ポリマー（例えば商品名エポスター；日本触媒化学工業（株）製：既存化学物質7-31等）、ポリオレフィン（例えば商品名フロービーズLE-1080、CL-2080、HE-5023；製鉄化学製あるいは商品名ケミパールV-100；三井石油化学製）、ポリスチレンビーズ（モルテックス社製）、ナイロンビーズ（モルテックス社製）、AS樹脂ビーズ（モルテックス社製）、エポキシ樹脂ビーズ（モルテックス社製）、ポリカーボネート樹脂（モルテックス社製）等が好ましい。アルカリ可溶性マツト剤として特開昭53-7231号、同58-66937号、同60-8894号記載のメタアクリル酸アルキル／メタアクリル酸共重合体等のアルカリ可溶マツト剤、特開昭58-166341号記載のアニオン性基を有するアルカリ可溶性ポリマーを用いることもできる。これらのマツト剤は、併用してもよい。例えば、モース硬度の異なる2種以上の微粒子粉末の併用、平均粒子径の異なる2種以上の球形マツト剤の併用、媒染層にシリカのような不定形のマツト剤とバック層にポリメチルメタクリレートの様な球形のマツト剤を併用する等である。

【0047】また、本発明の記録媒体の構成層（バック層を含む）には、耐接着性の改良、膜強度の改良、カーラバランスの改良、インクの吸収速度改良などの目的でシリカ、特にコロイド状シリカを含有させてもよい。コロイド状シリカは、平均粒子径が7 $\mu$ m～500 $\mu$ mで主成分は二酸化珪素であり、少量成分としてアルミナあるいはアルミン酸ナトリウム等を含んでいてもよい。また、これらのコロイド状シリカには安定剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の無機塩基やテトラメチルアンモニウムイオンのような有機塩が含まれていてもよい。特にコロイド状シリカの安定剤としては水酸化カリウムあるいは、水酸化アンモニウムからなるコロイド状シリカが好ましい。これらコロイド状シリカについては例えば、イーゴン、マテジェヴィック（Egon Matijevic）編、サーフィス アンド コロイドサイエンス（Surface and Colloid Science）の第6巻、3～100頁（1973年、ジョンウイリー アンドサンズ（John Wiley & Sons））に詳細に述べられている。コロイド状シ

リカの具体的な例としては、デュポン社〔E. I. du Pont Nemours & Co, (USA)〕からLudox AM, Ludox AS, Ludox LS, Ludox TM, Ludox HS等の商品名で、日産化学（株）（日本、東京）からスノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスO等の商品名で、Monsant Co, (USA)からはSyton C-30、Syton 200等の商品名で、またNalco Chem, CO (USA)からはNalcoag 1030、Nalcoag 1060、Nalcoag ID-21-64等の商品名で市販しているものが挙げられる。コロイド状シリカの好ましい使用量は、構成層の固形分量に対して乾燥重量比で0.05～5.0で、特に好ましくは0.2～2.5である。

【0048】本発明において、各種薬品の分散液あるいは塗布液の腐敗を防止するため、記録媒体に防菌防バイ剤を用いることが好ましい。本発明において使用される防菌防バイ剤としては水溶性のものなら何でもよいが、具体的にはチアゾリルベンズイミダゾール系化合物、イソチアゾロン系化合物、クロロフェノール系化合物、ブロモフェノール系化合物、チオシアン酸やイソチアン酸系化合物、酸アジド系化合物、ダイアジンやトリアジン系化合物、チオ尿素系化合物、アルキルグアニジン化合物、4級アンモニウム塩、有機スズや有機亜鉛化合物、シクロヘキシルフェノール系化合物、イミダゾールおよびベンズイミダゾール系化合物、スルファミド系化合物、塩素化イソシアヌル酸、ナトリウム等の活性ハロゲン系化合物、キレート剤、亜硫酸化合物、ペニシリンに代表される抗生物質等種々の防バクテリア剤や防カビ剤がある。また、その他L. Eウエスト（L. E. West）、ウォーター クオリティ クライテリア（Water Quality Criteria）Phot. Sci. and Eng., Vol 9, No 6（1965）記載の殺菌剤；特開昭57-8542号、同58-105145号、同59-126533号、同55-111942号及び同57-157244号記載の各種防バイ剤；堀口博著「防菌防黴の化学」（昭和57年三共出版）記載の防菌防バイ剤などを用いることができる。

【0049】本発明の記録媒体に用いられる硬膜剤には特別な制限はなく、公知の硬膜剤、例えばアルデヒド系（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等）、アジリジン系（例えば、PBレポート19, 921、米国特許第2, 950, 197号、同第2, 964, 404号、同第2, 983, 611号、同第3, 271, 175号の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭50-91315号の各公報に記載のもの）、イソオキサゾール系（例えば、米国特許第331, 609号明細書に記載のもの）、エポキシ系（例えば米国特許第3, 047, 394号、西独特許第1, 0

35, 663号、英国特許第1, 033, 518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの)、ビニールスルフォン系(例えば、1, 3, 5-トリアクリロニトリル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホニル)メチルエーテル、N, N-エチレン-ビス(ビニルスルホニルアセタミド)エタン、N, N'-トリメチレン-ビス(ビニルスルホニルアセタミド)等、また例えば、PBレポート19, 920、西独特許第1, 100, 942号、同2, 337, 412号、同2, 545, 722号、同2, 635, 518号、同2, 742, 308号、同2, 749, 260号、英国特許第1, 251, 091号、特願昭45-54236号、同48-110996号、米国特許第3, 539, 644号、同第3, 490, 911号の各明細書に記載のもの)、アクリロイル系(例えば、特願昭48-27949号、米国特許第3, 640, 720号の各明細書に記載のもの)、カルボジイミド系(例えば、米国特許2, 938, 892号、同4, 043, 818号、同4, 061, 499号の各明細書、特公昭46-38715号公報、特願昭49-15095号記載のもの)、トリアジン系(例えば、2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど、また、例えば、西独特許第2, 410, 973号、同2, 553, 915号、米国特許第3, 325, 287号の各明細書、特開昭52-12722号公報に記載のもの)、N-メチロール系(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、ジオキサン誘導体(2, 3-ジヒドロキシジオキサンなど)、ムコハロゲン酸系(ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など)、ジアルデヒドデンプン、1-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン、マレイミド系、アセチレン系、メタスルホン酸エステル系の硬膜剤を用いることができる。

【0050】また高分子硬膜剤としては、例えば、米国特許3, 396, 029号に記載のアルデヒド基を有するポリマー(例えばアクロレインの共重合体など)、同第3, 362, 827号、リサーチ・ディスクロイジャー17333号(1978)などに記載のジクロロトリアジン基を有するポリマー、米国特許第3, 623, 878号に記載のエポキシ基を有するポリマー、リサーチ・ディスクロイジャー16725号(1978)、米国特許第4, 161, 407号、特開昭54-65033号、同56-142524号公報などに記載の活性ビニル基あるいはその前駆体となり得る基を有するポリマー、及び特開昭56-66841号公報に記載の活性エステル基を有するポリマーなどが挙げられる。硬膜剤の添加量は任意であるが、通常、構成素材のうち硬膜剤と反応しうるものの約0.01~30wt%、特に0.1~10wt%が適当である。

【0051】記録媒体の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止などの目的で種々の界面

活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は、特開昭62-173463号、同62-183457号などに記載されている。また、上記目的で、有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20994号、同62-135826号などに記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0052】記録媒体の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止などの目的で高沸点有機溶剤を用いることができる。具体的には特開昭62-253159号の(25)頁、同62-245253号などに記載されたものがある。更に、上記目的のために、各種シリコンオイル(ジメチルシリコンオイルからジメチルシロキサンに各種の有機基を導入した変性シリコンオイルまでの総てのシリコンオイル)を使用できる。その例としては、信越シリコン(株)発行の「変性シリコンオイル」技術資料P6-18Bに記載の各種変性シリコンオイル、特にカルボキシ変性シリコン(商品名X-22-3710)などが有効である。また、特開昭62-215953号、同63-46449号に記載のシリコンオイルも有効である。

【0053】記録媒体の構成層(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止などの膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス点移転の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると、媒染層のひび割れ防止・カール改良を行うことができ、また、ガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0054】記録媒体の構成層には、一般式(I)で表わされる化合物と併用して退色防止剤を用いてもよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物(例えばヒンダードフェノール類)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物(米国特許第3, 533, 794号など)、4-チアゾリドン系化合物(米国特許第3, 352, 681号など)、ベンゾフェノン系化合物(特開昭46-2784号など)、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号などに記載の化合物がある。また、特

開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同4,245,018号第3~36欄、同第4,254,195号第3~8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号(27)~(29)頁、同63-199248号、特開平1-75568号、同1-74272号等に記載されている化合物がある。

【0055】有用な退色防止剤の例は特開昭62-215272号(125)~(137)頁に記載されている。記録媒体に画像形成された染料の退色を防止するための退色防止剤は予め記録媒体に含有させておいてもよいし、インクなどに含有させて外部から記録媒体に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

【0056】記録媒体には、蛍光増白剤を用いてもよい。特に記録媒体に蛍光増白剤を内蔵させるか、インクなどに含有させて外部から記録媒体に供給させるのが好ましい。その例としては、K. Veenkataram編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。蛍光増白剤は、退色防止剤と組み合わせ使用することができる。

【0057】本発明において記録媒体の支持体としては、特に限定されるものではないが、一般的には、紙、合成高分子(フィルム)が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、さらにポリプロピレンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー(特にキャストコート紙)、金属、布類、ガラス類等が用いられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253159号(29)~(31)頁に記載の支持体を用いることができる。これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

【0058】本発明において、特に好ましい支持体としては、両面をポリオレフィン(例えばポリエチレン、ポ

リスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン等のホモポリマー、これらの任意の組み合わせのコポリマーなど)でラミネートした紙やプラスチック支持体(ただし、ポリオレフィン中に、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料、コバルトブルーや群青、酸化ネオジウムなどの色味づけ染料を含有させることが好ましい)が好ましい。

【0059】ポリオレフィン層の厚さに関して、特に制限はないが、10ないし100ミクロン、特に15ないし50ミクロン、更に20ないし35ミクロンが特に好ましい。ポリオレフィンの表面形状は鏡面、規則的な凹凸をつけたもの、不規則な凹凸をつけたものなど、任意の形状が可能であるが、特に記録媒体の構成層を塗布する面側は鏡面であることが好ましい。ポリオレフィン層の表面は、コロナ放電処理、火炎処理などの表面活性化処理を行い必要に応じて下塗り層を設け、その上に構成層を塗布して用いる。塗布面側のポリオレフィン中に含ませることのできる白色顔料については特に制限はないが、酸化チタン、酸化亜鉛が好ましく、特にアナターゼ型酸化チタンが好ましく、分散性を向上させるために50%以下の酸化亜鉛と併用することが好ましい。ポリオレフィンに含有させる白色顔料の量は、5重量%以上が好ましく、更に10ないし50重量%が好ましく、特に15%ないし30%が好ましい。

【0060】表面側のポリオレフィン中に含ませることのできる色味づけ顔料については、特に制限はないが、コバルトブルーや群青、酸化ネオジウムなどの300℃以上のコーティング温度に耐えられるものが望ましい。色味づけ顔料の使用量は、白色顔料に対して0.1ないし3重量%である。表面反射特性をコントロールするためには、色味づけ顔料の選択と使用量が特に重要である。群青と称される顔料においても、メーカーや製造ナンバーにより色味が大きく異なるため、必要な表面反射特性になるよう、各種顔料を調合して使用することが望ましい。支持体が、酸化チタンなどの白色顔料を含有したポリエチレンラミネート紙である場合には、バック層は、帯電防止機能をもち表面抵抗率が $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下になる様設計することが好ましい。

【0061】本発明のインクジェット記録用記録液に用いられる染料は、例として特開平8-253593記載の染料や、特開平9-26985記載の染料を用いることができる。これらの染料は、そのまま、または、水性及び/又は有機溶剤に溶解、または、乳化分散、または、ポリマーによりカプセル化し分散、など、液状にさせることにより、インクとして用いることができる。これら染料のインキへの添加量は、記録媒体との関係で決められる。このため、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックインク調整には、それぞれの色のインクにおいて、0.2~15重量%、望ましくは0.5~10重量%添加することが好ましい。



【0062】インクに用いることのできる溶剤の例を以下に挙げる。下記の溶媒は混合して用いることができる。例えば；水、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、などの炭素数1~10のアルキルアルコール、；例えば、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカノン、テトラリン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどで代表される脂肪族または芳香族炭化水素系溶剤、；例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、などのハロゲン化炭化水素系溶剤、；例えば、エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、などのエーテル系溶剤、；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、などのケトン系溶剤、；例えば、ギ酸エチル、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、フェニルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、などのエステル系溶剤、；例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール、；その他のアミン系、アミド系、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの含窒素複素環系、バレロラクトン、カプロラクトンなどのオキシカルボン酸系の分子内エステル系などの各種溶剤が挙げられる。

【0063】本発明のインクジェット記録液および本発明のポリマー媒染剤を含む記録用紙を用いて、画像形成させる方法はインクジェットプリントに用いると発明の効果が大きく表れるが、他の方法でも効果が得られる。例として挙げると、該記録媒体を該インクに直接浸析させてもよいし、該インクを該記録媒体に外部から吹き付けてもよいし該インクを含む塗膜をつくり熱をもちいて該記録媒体に染料を転写させてもよい（例として、昇華型熱転写プリントなど）。

【0064】インクジェットプリント方式を用いて、本発明の画像形成を行う場合には、本発明のインクジェット記録液に、必要に応じて保湿剤、溶解化剤を含むことができる。これらの保湿剤、溶解化剤としては、特公昭58-27762号に記載されたものが好適

<インクジェット記録液-01の調整>

染料1

【0069】

【化14】

である。具体的には、①5~7員含窒素複素環式ケトン化合物の少なくとも一種と、②脂肪族スルホン化合物、脂環式スルホン化合物または脂環式スルホキシド化合物の少なくとも1種、と組み合わせたものが望ましい。

【0065】これらの化合物は、保湿剤および溶解化剤として著しい効果を示し、従来公知の親水性有機溶剤としてのアルキレングリコール類、アルキレングリコールのアルキルエーテル類、カルボン酸アミド誘導体、ラクトン類、ジオキシエチレン、硫黄化合物、アルコールアミン類、一価、二価または三価アルコール類、炭酸エステル類、尿素誘導体、エチレンオキシド付加物、*N*-ビニル-2-ピロリドンオリゴマー、ヒドロキシプロピルセルロースなどの繊維素誘導体、などを添加してもそれらの効果の減少を示さない。また、保湿剤は、ノズルの目詰まりの原因の1つとして色素およびその他の化合物の乾きによる固化防止のための作用を有する。

【0066】更にノズルの目詰まりのもう一つの原因としては、微の発生と、それによる凝集物の発生が考えられ、防微剤も添加される。微またはバクテリアはインクジェット印刷装置におけるインク流路、保存タンク、ノズルなどあらゆる部分に生存しており、栄養源、温度、湿度などの増殖にできた条件が整えば、微またはバクテリアは著しく増殖し、コロニーの発生、染料をはじめとする組成物を取り込んだ凝集物を生じ、目詰まりの原因を作る。

【0067】本発明の画像形成方法にインクジェットプリント方式を用いた場合、インクジェットプリントの方式には、全く制限がなく、連続式、オンデマンド式を問わず本発明の画像形成方法を用いることができる。インクジェットのヘッドの方式にも制限はなく、ピエゾ方式、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、あるいは超音波を用いた方式を始めとするあらゆるプリンターに好ましく用いられる。インクジェットシステムの最近の進歩は著しく、例えば、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方式など、数多くの新方式が提案、実用化されている。本発明の画像形成方法は、これらいずれの方式にも好ましくもちいられるが、特にプリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するプリンターにおいて、改良効果が顕著に発揮される。

【0068】

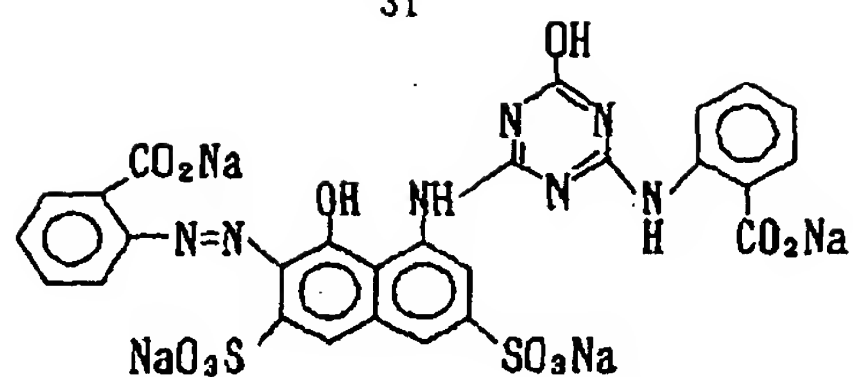
【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例中、部は重量部を意味する。

5部

31

32

【0070】



N-メチルピロリドン

20部

ジエチレングリコール

20部

ポリエチレングリコール (PEG-300)

5部

水

50部

上記の組成混合物を50℃に加熱溶解し、平均孔径0.8μmのマイクロフィルターにより濾過し、目的とするインクジェット記録用記録液100部を得た。

【0071】＜記録紙101の作成＞パルプ混合比LB/KP/NBSP=6/4の上質紙（密度1.053、厚さ152μm）の両面に、押し出しコーティング法により300℃でポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作成した。裏面には密度0.923のポリエチレンに\*

\*白色顔料として表面処理したチタンと色味付け顔料として第一化成社製の群青（青口及び赤口）を混合したものをを用いた。表ポリエチレンの厚さは36μm、裏ポリエチレンの厚さは27μmであった。上記の樹脂被覆支持体上に以下の被覆層を塗設し、試料101を作成した。なお、各化合物の添加の主目的を（ ）内に示したが、添加の目的はそれに限らない。

【0072】

第一層：アルカリ処理ゼラチン

1.0 g/m<sup>2</sup>

化合物UV-01（蛍光増白剤）

0.03 g/m<sup>2</sup>

化合物H-02（硬膜剤）

0.08 g/m<sup>2</sup>

メタほう酸四水和塩（増粘剤）

0.10 g/m<sup>2</sup>

化合物W-04（界面活性剤）

0.02 g/m<sup>2</sup>

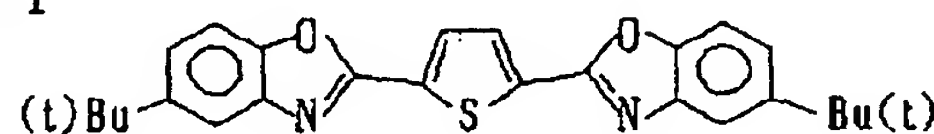
化合物F-08（防腐剤）

0.001 g/m<sup>2</sup>

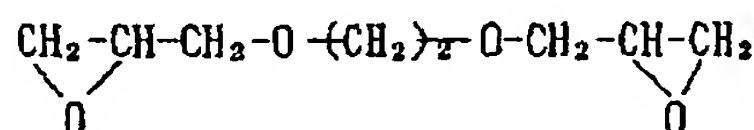
【0073】

【化15】

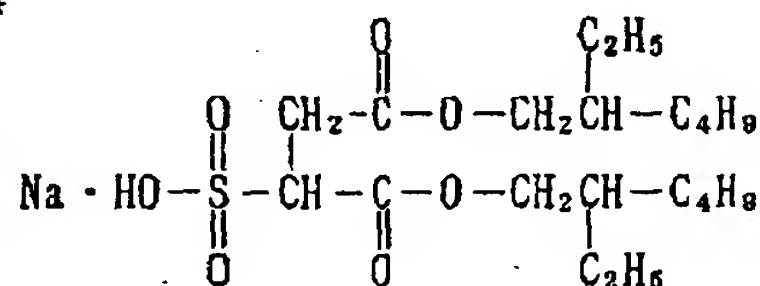
UV-01



H-02

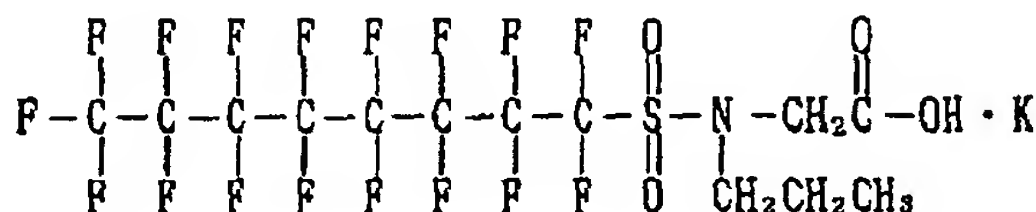
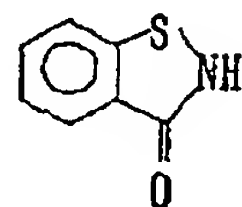


W-04



F-08

W-07



【0074】

第二層：ポリビニルアルコールクラレ（株）製PVA420

7 g/m<sup>2</sup>

化合物W-04（界面活性剤）

0.06 g/m<sup>2</sup>

【0075】

## 第三層：アルカリ処理ゼラチン

総研化学（株）製 SG-6（マツト剤）

（ポリメチルメタクリレート 平均粒子径12 $\mu$ m）

化合物W-04（界面活性剤）

化合物W-07（界面活性剤）

化合物F-08（防腐剤）

【0076】次にインクジェット記録用記録液-01に、一般式（I）の化合物（1）、（2）、（3）、（4）を水またはメタノールに溶解してインクジェット記録量の5重量%添加すること以外同様にして、インク

【0077】また、記録紙101の第二層にポリマー媒染剤として化合物P-17を2.0g/m<sup>2</sup>添加すること以外同様にして記録紙102を作成した。さらに記録紙102の第二層に一般式（I）の化合物（1）、（2）、（3）、（4）を1mmol/m<sup>2</sup>添加すること以外同様にして、記録媒体103、104、105、1\*20

0.3g/m<sup>2</sup>0.18g/m<sup>2</sup>0.02g/m<sup>2</sup>0.02g/m<sup>2</sup>0.002g/m<sup>2</sup>

\*06を作成した。

【0078】記録紙101から106を塗布後一週間室温に放置したのち、縦14.5cm、横10cmのはがきサイズに裁断し、インクジェット記録用記録液-01から05を用い、エプソン社製のインクジェットプリンターPM-700Cを用いて、べた画像の印字を行った。

【0079】プリントされたサンプルをアトラスC. I 65ウエザーメーターを用い、キセノン光（8万5千ルクス）を一週間照射した。キセノン光照射前後での画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、画像の光に対する堅牢性を染料残存率を求めて評価した。なお、染料残存率は、下記の式に従って求めた。

【0080】式1

キセノン光照射前のマゼンタ濃度

$$\text{染料残存率} = \frac{\text{キセノン光照射前のマゼンタ濃度}}{\text{キセノン光一週間照射後のマゼンタ濃度}} \times 100$$

これらの結果を表1に示した。

※ ※【0081】

表1

	インクジェット記録 用インク番号	インクジェット 記録紙番号	染料残存率
比較例	01	101	40
比較例	01	102	60
本発明	01	103	85
本発明	01	104	82
本発明	01	105	83
本発明	01	106	81
本発明	02	101	75
本発明	02	102	80
本発明	02	103	79
本発明	02	104	78
本発明	02	105	77
本発明	02	106	79
本発明	03	101	74
本発明	03	102	84
本発明	04	101	75
本発明	04	102	83
本発明	05	101	74
本発明	05	102	84

【0082】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、光堅牢

性に優れた画像を得ることができる。特に写真に近い画質を得ることができるインクジェットプリンターについ



ては、画質以外の性能についても写真と比較されるよう  
になり、光堅牢性が優れることは、大きな発明結果と言  
える。